I. Versuche zur Kondensation von aromatischen Aminoazoverbindungen mit aromatischen Aldehyden.

II. Ueber Trihalogenoformverbindungen tertiärer Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Hugo Strausz
aus **Zólyom** (Ungarn).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Halle (Saale)
Buchdruckerei Hohmann
1915.

Referent: Prof. Dr. H. Schulze.

Dem Andenken meines Vaters!
Meiner lieben Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0087

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Versuche zur Kondensation von aromatischen Aminoazoverbindungen mit aromatischen Aldehyden.

1. Einleitung und theoretischer Teil 7
2. Experimenteller Teil 17
   A. Aldehydkondensationen mit p-Amidoazobenzol . . 17
   B. Aldehydkondensationen mit o·o'-Amidoazotoluol . 19
   C. Aldehydkondensationen mit p·p'-Amidoazotoluol . 22
   D. Aldehydkondensationen mit Benzolazo-α-Naphtylamin 24
   E. Aldehydkondensationen mit p·p'-Diamidoazobenzol 26
      Synthese des p·p'-Diamidoazobenzols
      I. aus p-Amidoacetanilid 26
      II. aus p-Phenylendiamin 27
   F. Aldehydkondensationen mit p-Diamidoazotoluol . 30
      Darstellung des p-Diamidoazotoluols 30
   G. Aldehydkondensationen mit α_1-α_3'-Diamidoazonaphtalin 32
      Darstellung des α_1-α'_3-Diamidoazonaphtalins . . 32

II. Ueber Trihalogenoformverbindungen tertiärer Amine.

1. Einleitung und theoretischer Teil 34
2. Experimenteller Teil 35
   A. Chloroform- und Bromoformadditionen mit
      I. Aminoazobenzol 35

Seite

II. Dimethylamidoazobenzol
a) Chloroform und HCl-Salz 35
b) Chloroform und HBr-Salz 37
c) Bromoform und HCl-Salz 38
d) Bromoform und HBr-Salz 38
B. Jodoformadditionen mit
1. Dimethylamidoazobenzolhydrochlorid 39
2. Trimethylamin 40
3. Dimethylamidoazobenzolhydrojodid 41
4. Dimethylamidoazobenzolhydrobromid 41

I. Versuche zur Kondensation von aromatischen Aminoazoverbindungen mit aromatischen Aldehyden.

1. Einleitung und theoretischer Teil.

Als Entdecker des kristallinisch-flüssigen Zustandes, der beim Schmelzen vieler chemischer Verbindungen auftritt, sind Lehmann[1] und Reinitzer[2] anzuführen. Ersterer beobachtete bei der zwischen 146° und 450° bestehenden zähflüssigen Modifikation des Jodsilbers weiche oktaedrische Gebilde, während Reinitzer am Benzoylcholesterin einen sonderbaren zweifachen Schmelzpunkt fand (145° und 179°), von welchen erst der zweite diejenige Temperatur anzeigt, bei welcher die ursprünglich kristallinisch feste Substanz in den isotrop-flüssigen Zustand übergeht. Die zwischen den zwei Schmelzpunkten liegende flüssige Phase sah mit blossem Auge trübe aus und erwies sich unter dem Polarisationsmikroskop als stark doppelbrechend, eine Eigenschaft, die bis dahin nur an festen Kristallen beobachtet wurde. Diese ersten Beobachtungen führten zu der Annahme, daß die doppelbrechende Flüssigkeit einen neuen bis dahin unbekannten Aggregatzustand der Materie darstelle, den „flüssig-kristallinen" Zustand, in welchem die Substanzen „flüssige Kristalle" bildeten.

Auf Grund zahlreicher chemischer und kristallographi-

---

[1] Zeitsch. f. Kristallogr. I, 120, 492 (Jahrg. 1877).

[2] Monatshefte f. Chem. 9, 421 (Jahrg. 1888).

scher Untersuchungen hat Vorländer für die Erklärung des kristallinisch-flüssigen Zustandes eine kinetisch-chemische Theorie[1] entwickelt. Laut dieser wird die Anisotropie der Flüssigkeiten durch die molekulare Gestalt der kristallinisch-flüssigen Substanzen bedingt. Das Molekül einer kristallinisch-flüssigen Substanz hat eine lineare Gestalt im Gegensatz zu den kugelförmigen Molekülen[2] der amorphen, isotropen Flüssigkeiten. Die Einachsigkeit der im kristallinisch-flüssigen Zustande sich parallel aufrichtenden lineargestalteten flüssigen Kristalle ist die Ursache der Anisotropie der Flüssigkeiten. Ist dagegen die Gestalt eines Moleküls nicht linear, sondern winkelförmig, wie bei m- und o-Derivaten, kreuzförmig oder sonst verzweigt, so werden sich die Moleküle beim Schmelzen nicht parallel zu einander stellen, sondern drehen sich, werden auch kugelförmig und erscheinen dann isotrop. Somit ergibt sich auch theoretisch die experimentell vielfach erwiesene Tatsache, dass die Fähigkeit, den kristallinisch-flüssigen anisotropen Zustand anzunehmen, eine wichtige, weit verbreitete konstitutive Eigenschaft der organischen Verbindungen ist.

Vorländer und seine Schüler[3] sowie andere Forscher haben zwischen dem kristallinisch-flüssigen Zustande und der chemischen Konstitution vielfache Beziehungen an bisher entdeckten über 400 kristallinisch-flüssigen organischen Substanzen festgestellt und nachgewiesen. Seitdem ist die Zahl der physikalisch-chemischen Methoden, mittels welcher die heutige Chemie einen genauen Einblick in die Moleküle der organischen Verbindungen zu erhalten bestrebt ist, um einen wichtigen Zuwachs reicher geworden. Auf Grund zahlreicher Analogien haben sich folgende räumlichen und strukturellen Einflüsse auf die Befähigung einer Verbindungsklasse den kristallinisch-flüssigen Zustand anzunehmen, als günstig erwiesen:

1. eine lineare, möglichst lange kettenförmige Struktur

---

[1] Vorländer, Ber. 40, 1970; Zeitschr. phys. Chem. 61, 166.

[2] Lehmann, Ann. d. Phys. 40, 410, 412; 8, 917; 20, 77 und 21, 383.

[3] Ber. d. deutschen Chem. Gesellsch. 39, 803; 40, 1970 und 4527. Ann. 370, 122; 326, 331. Zeitschr. phys. Chem. 61, 166.

des Moleküls, was bei den Benzolderivaten mit der Parastellung zusammenfällt;

2. Beseitigung der Tautomerie durch Alphylierung und Acylierung des tautomären Hydroxylwasserstoffs;

3. Substitution in Para-Stellung durch die ungesättigten Gruppen

$$N=N,\ \underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{N=N,}{O}}\ NO_2,\ C=O,\ C=C,\ C_6H_5 \text{ usw.}$$

4. Ringschliessung α-ungesättigter Ketone.

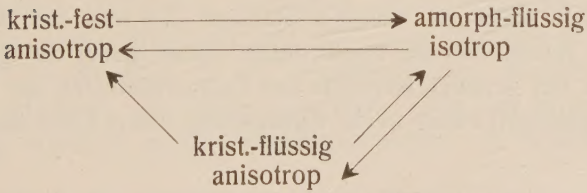
Als für den liquokristallinen Zustand ungünstig oder denselben stark abschwächend haben sich im allgemeinen die Ortho- und Meta-Substituenten am Benzolkern oder am Endgliede einer Kette (z. B. am Benzolkern des arom. Aldehyds bei Kondensationsprodukten), ferner eine Verzweigung eines oder mehrerer Benzolkerne, erwiesen.

Die Verkürzung der Kette wirkt entweder direkt verhindernd auf einen flüssig-kristallinen Zustand, oder zu mindest abschwächend auf die Entstehung desselben, dagegen steigert eine Kettenverlängerung bei Benzolderivaten die Fähigkeit zu demselben, Para-Substitution vorausgesetzt.

Um hier nur die allgemeinen Umwandlungen des liquokristallinen Zustandes graphisch zu veranschaulichen, seien die zwei einfachsten, zugleich auch die häufigst vorkommenden Arten der Umwandlung beim Schmelzen flüssigkristallinischer Substanzen angeführt:

krist.-fest ⟶ krist.-flüss. ⟶ amorph-flüss.
anisotrop ⟵ anisotrop ⟵ isotrop

Enantiotrope krist.-flüss. Substanzen



Monotrope krist.-flüss. Substanzen[1].

[1] Diese Nomenklatur stammt von Lehmann, Molekular-Phys. I, 119.

Die Pfeilrichtungen zeigen die Möglichkeiten der Uebergänge in die drei Phasen beim Schmelzen und beim Wiedererstarren der Substanzen an.

Es gibt weiter Substanzen mit zwei und mehr kristallinisch-flüssigen, sogar solche mit zugleich mehreren festen Phasen. „Je nach der Einführung verschiedener Radikale kann eine Substanz bald monotrop, bald enantiotrop liquokristallinisch auftreten; zwischen der Enantiotropie und der Monotropie dimorpher Stoffe besteht kein Wesensunterschied“ [1].

Trotzdem bildet die Enantiotropie die vollkommenere und charakteristischere Art; die ersten Anfänge der Neigung einer Reihe homologer Verbindungen in den kristallinisch-flüssigen Zustand überzugehen, äussern sich am meisten in monotropen Formen der Anfangsglieder.

Heute liegt bereits eine relativ große Anzahl von bekannten kristallinisch-flüssigen Substanzen vor. Jedoch erwies es sich, um eine gewisse systematische Einteilung des Beobachtungsmaterials durchzuführen, als wünschenswert, noch mehr Vertreter dieses Zustandes bei solchen Körpergruppen aufzufinden, von denen einzelne Glieder von früher her als liquokristalline Körper bekannt sind.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Vorländer habe ich deshalb versucht eine Reihe von aromatischen Amino- und Diamino-azokörpern herzustellen und sie mit solchen Aldehyden zu kondensieren, deren Einführung sich bisher günstig für die Entstehung des flüssig-kristallinen Zustandes bei ihren Derivaten erwiesen hat.

Auch bei meinen Versuchen hat es sich gezeigt, dass Kondensationen mit ortho- oder meta-substituierten Aldehyden in keinem Falle zu flüssig-kristallinen Körpern führten, ein neuerer Beweis für den ungünstigen Einfluß dieser Substitution.

Da der genauen Kenntnis des Existenzgebietes der kristallinisch-flüssigen Phase in der Entwicklung dieser Untersuchungs-

---

[1] Vorländer: Kristallin-flüssige Substanzen. Stuttgart, Verlag Enke, 1908. S. 34.

methoden eine immer wichtiger werdende Rolle zukommt, so wurden alle Schmelzpunkte auch „korrigiert" bestimmt.

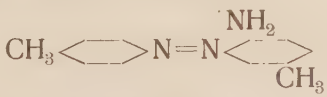
Die von Vorländer und Hansen[1] zuerst dargestellten Kondensationsprodukte des Aminoazobenzols und Aminoazotoluols mit Benzaldehyd sind kristallinisch-flüssige Substanzen. Ich habe dieselben Amine mit folgenden Aldehyden kondensiert:

Benzaldehyd
o-, m- und p-Toluylaldehyd
p-Aethoxybenzaldehyd
p- und m-Nitrobenzaldehyd
Zimtaldehyd
p-Dimethylaminobenzaldehyd
p-Cuminaldehyd und
p-Anisaldehyd.

Alle parasubstituierten Aldehyde ergaben mit Amidoazobenzol enantiotrope kristallinisch-flüssige Substanzen, wie zu erwarten war.

Anders verhielt sich das Amidoazotoluol, von welchem zwei Isomere mit den Aldehyden kondensiert wurden und zwar das o-Toluolazo-o-Toluidin

und das p-Toluolazo-p-Toluidin



Beim ersteren Amidoazokörper, in welchem Azogruppe und Amidogruppe in p-Stellung zueinander stehen, ist die Anisal-Verbindung monotrop kristallinisch-flüssig. Die übrigen Aldehydverbindungen sind nicht liquokristallin. Der Grund hierfür liegt in der asymmetrischen Anordnung der Methylgruppen des Amidoazotoluols. Wie das kristallinisch-flüssig erkannte p·p'-Diamidoazobenzol[2], so mußten nach

[1] Diss. Halle 1907.
Vorländer und Bertleff, Diss. Halle 1908.

der Theorie der langen Kette und der Para-Stellung auch die Aldehydkondensationen dieses p-Diamins kristallinflüssige Körper ergeben, was auch in der Tat der Fall war. Diese Verbindungen sind alle enantiotrop kristallinisch-flüssig, soweit der zugehörige Aldehyd parasubstituiert ist. Versuche mit ortho- und meta-substituierten Aldehyden verliefen inbezug auf liquokristalline Eigenschaften auch hier negativ.

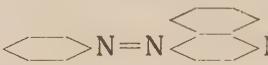
Das p·p'-Diamidobenzol wurde nach einem von Vorländer und F. Meyer[1] angegebenen Verfahren aus p-Phenylendiamin hergestellt.

Die Synthese beruht auf der Halbdiazotierung des p-Phenylendiamins und darauf folgender Behandlung der Halbdiazolösung bei Zimmertemperatur mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung. Nach ähnlichem Prinzip wurde das p·p'-Diamidoazobenzol auch aus p-Amidoacetanilid dargestellt.

Auf ähnliche Weise habe ich aus dem p-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 5$) das p-Diamidoazotoluol ($N : CH_3 : : NH_2 = 1 : 4 : 5$) dargestellt. Die mit dem p-Diamidoazotoluol gewonnenen Aldehydverbindungen erwiesen sich als nicht kristallinisch-flüssig.[2]

Es wurden ferner die Kondensationsprodukte zweier Naphtalinderivate mit Aldehyden hergestellt und auf ihre kristallinisch-flüssigen Eigenschaften geprüft.

Das erste ist das Aminoazonaphtalin (Benzolazo-α-Naphtylamin)



Das zweikernige Naphtalinmolekül wirkt insofern hindernd auf die liquokristallinen Eigenschaften des Azokörpers, als die Enantiotropie der Amidoazobenzolverbindungen bei den entsprechenden Naphtalinverbindungen zur Monotropie herabsinkt. Der seitlich stehende Benzolkern II des Naphtalins wirkt ähnlich wie das Methyl im o-Toluol-azo-o-Toluidin. In drei Fällen erhielt ich sehr charakteristische, schöne Monotropien, und zwar bei der Anisalverbindung

---

[1] Ann. 320, 122–144.

[2] Diese Beobachtungen bedürfen einer nochmaligen Untersuchung.

$$C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot N = CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3,$$

bei der p-Nitrobenzalverbindung

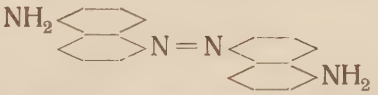
$$C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot N = CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2,$$

und bei der p-Dimethylaminobenzalverbindung

$$C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot N = CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2,$$

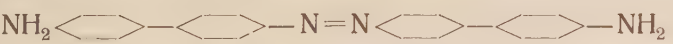
während die Schmelzen der Benzal-, p-Toluylal-, Cinnamylidenverbindungen zu festen lackartigen Substanzen erstarren.

Mit der Darstellung des p·p'-Diamidoazobenzols analogen Synthese gelang es mir, aus 1,5-Naphtylendiamin einen neuen Diaminoazokörper zu erhalten, und zwar das $\alpha_1 . \alpha'_3$-Diaminoazonaphtalin



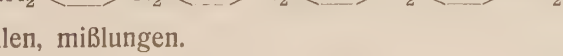
jedoch erwies sich sowohl das Diaminal wie auch seine Kondensationsprodukte mit p-Aethoxybenzaldehyd, p-Toluylaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd als nicht kristallinisch-flüssig[1].

Auf Grund der von Gattermann[2] durch Kondensation von Benzidin mit aromatischen Aldehyden erhaltenen kristallinisch-flüssigen Substanzen versuchte ich durch Halbdiazotierung und darauffolgende Kuppelung des Benzidins zu einem p-Diaminoazotetraphenyl von der Formel



zu gelangen, das wie auch seine Aldehydverbindungen der Theorie nach vorzüglich kristallinisch-flüssige Eigenschaften haben sollte. Bei sämtlichen Versuchen jedoch entstand infolge einer Spaltung des Moleküls das gewöhnliche bekannte Benzidin.

Aus demselben Grunde sind auch Versuche aus dem p.p'-Diaminoazobenzol eine Trisazoverbindung von der Formel:



darzustellen, mißlungen.

---

[1] Diese Beobachtungen bedürfen einer nochmaligen Untersuchung.

[2] Ann. 347, 351. Chem. Zentr. Bl. 1906, II, 603.

Tabellare Uebersicht

Aldehyde	Aminoazobenzol	o, o'-Aminoazotoluol	p, p'-Aminoazotoluol
Benzaldehyd	F = 130° F_2 = 184° enantiotrop kr.-fl.	F = 85—86° nicht kr.-fl.	F = 112—113° nicht kr.-fl.
Anisaldehyd	F = 148,5° F_2 = 180° enantiotrop kr.-fl.	F = 123—124° monotrop kr.-fl.	F = 116° nicht kr.-fl.
Zimtaldehyd	F = 137,5° F_2 = 198° enantiotrop kr.-fl.	F = 97° nicht kr.-fl.	nicht kristallisierbar
p-Toluylaldehyd	F = 122° F_2 = 180° enantiotrop kr.-fl.	F = 95° nicht kr.-fl.	F = 117—118° nicht kr.-fl.
o-Toluylaldehyd	F = 84° nicht kr.-fl.	—	—
m-Toluylaldehyd	F = 70° nicht kr.-fl.	—	—
p-Aethoxybenz-aldehyd	F = 133° F_2 = 194° enantiotrop kr.-fl.	F = 94—95° nicht kr.-fl.	F = 210° monotrop kr.-fl.
p-Dimethylamino-benzaldehyd	F = 173° F_2 = 193—197° enantiotrop kr.-fl.	F = 102—103° nicht kr.-fl.	F = 110—111° beim Schmelzen zersetzt
Cuminaldehyd	F = 118° nicht kr.-fl.	Verharztes Produkt	F = 230—231° nicht kr.-fl.
p-Nitrobenzal-dehyd	F = 177—178° F_2 = 220° enantiotrop kr -fl.	F = 110° nicht kr.-fl.	F = 82° nicht kr.-fl.
m-Nitrobenzal-dehyd	F = 160° nicht kr.-fl.	—	—

F = Schmelzpunkt; kr. = kristallinisch; fl. = flüssig.

der Kondensationsprodukte.

p, p'-Diaminoazobenzol	p, p'-Diaminoazotoluol	α-Aminoazonaphtalin	α, α'$_3$-Diaminoazonaphtalin
F = 198° F$_2$ = über 340° enantiotrop kr.-fl.	F = 153° nicht kr.-fl.	F = 112° nicht kr.-fl.	—
F = 220° F$_2$ = 225° enantiotrop kr.-fl.	F = 204° nicht kr.-fl.	F = 149° monotrop kr.-fl.	—
F = 218,5° F$_2$ über 330° enantiotrop kr.-fl.	F = 196° nicht kr.-fl.	F = 165—166° nicht kr.-fl.	—
F = 178° F$_2$ = 203° enantiotrop kr.-fl.	F = 154° nicht kr.-fl.	F = 157° nicht kr.-fl.	F = 183° nicht kr.-fl.
F = 141° nicht kr.-fl.	—	—	—
F = 135° nicht kr.-fl.	—	—	—
F = 200° F$_2$ = 205° enantiotrop kr.-fl.	F = 148° nicht kr.-fl.	—	F = 210° nicht kr.-fl.
F = 243° F$_2$ über 335° enantiotrop kr.-fl.	—	F = 166° monotrop kr.-fl.	—
F = 228° F$_2$ = 275° enantiotrop kr.-fl.	—	Verharztes Produkt	—
F = 246° F$_2$ = über 330° enantiotrop kr.-fl.	F = 155° nicht kr.-fl.	F = 153° monotrop kr.-fl.	F = 228° nicht kr.-fl.
F = 267° nicht kr.-fl.	—	—	—

Existenzgebiete der enantiotropen kristallin-flüssigen Phasen in korrigierten Thermometergraden ausgedrückt.

Aldehyde	Aminoazobenzol	p, p'-Aminoazotoluol	p, p'-Diaminoazobenzol
Benzaldehyd	43,66	—	über 138
Anisaldehyd	32,80	—	5,18
Zimtaldehyd	62,94	—	über 106
p-Toluylaldehyd	39,65	—	16,55
p-Aethoxybenzaldehyd	63,93	—	5,32
p-Dimethylaminobenzaldehyd	21,40	86,92	über 83
p-Cuimnaldehyd	—	—	52,93
p-Nitrobenzaldehyd	45,85	—	über 75

2. Experimenteller Teil.

A. Aldehydkondensationen mit p-Amidoazobenzol.

1. Benzalamidoazobenzol.

In einem kleinen Glaskolben wurde eine Lösung von 2,0 Gramm Amidoazobenzol mit 1,0 Gramm Benzaldehyd (je 1 Mol) in 20 ccm abs. Alkohol eine $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt in dunkel-fleischfarbenen Blättchen aus und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Der seidenglänzende Körper ist flüssig-kristallin, enantiotrop. Ausbeute fast quantitativ.

Schmelzpunkt 130° (korr. 132,16°).
Klärungspunkt 184° (korr. 188,5°).

2. p-Toluylalamidoazobenzol.

In 30 ccm abs. Alkohol habe ich 1,0 Gramm Amidoazobenzol und 0,6 Gramm p-Toluylaldehyd gelöst und in ähnlicher Weise wie die Benzalverbindung $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Das in vorzüglicher Ausbeute erhaltene Kondensationsprodukt wurde dann aus Toluol umkristallisiert. Orangegelbe Blättchen. Flüss.-krist., enantiotrop.

Schmelzpunkt 122° (korr. 123,85°)
Klärungspunkt 180° (korr. 184,5°).

3. Anisalamidoazobenzol.

2,0 Gramm Amidoazobenzol und 1,3 Gramm Anisaldehyd (je 1 Mol) wurden in gleicher Weise in 30 ccm abs. Alkohol gelöst und kondensiert. Orangegelbe Blättchen aus abs. Alkohol. Flüss.-krist. enantiotrop.

Schmelzpunkt 148,5° (korr. 151,4°)
Klärungspunkt 180° (korr. 184,2°).

4. p-Aethoxybenzalamidoazobenzol.

2,0 Gramm Amidoazobenzol und 1,5 Gramm p-Aethoxybenzaldehyd (je 1 Mol) wurden in gleicher Weise vereinigt.

Orangerote, verfilzte Nadeln aus heißem verdünntem Alkohol. Flüss.-krist., enantiotrop.

Schmelzpunkt 133° (korr. 134,97°)
Klärungspunkt 194° (korr. 198,9°).

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1280 g Substanz gaben bei 11,8° und 765 mm Druck 13,8 ccm Stickstoff.

II. 0,1122 g Substanz gaben bei 12,5° und 765 mm Druck 12,1 ccm Stickstoff. % N gef. I. 12,82, II. 12,80 berechn. für $C_{21}H_{19}ON_3$ 12,77.

5. Cinnamylidenamidoazobenzol.

2,0 Gramm Amidoazobenzol und 1,3 Gramm Zimtaldehyd (je 1 Mol) kochte ich unter den gleichen Bedingungen zusammen. Orangegelbe Blättchen aus Alkohol, in guter Ausbeute. Flüss.-krist., enantiotrop.

Schmelzpunkt 137,5° (korr. 139,96°)
Klärungspunkt 198° (korr. 202,9°).

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1874 g Substanz gaben bei 13° und 765 mm Druck 22,0 ccm Stickstoff.

II. 0,1308 g Substanz gaben bei 13° und 759 mm Druck 15,2 ccm Stickstoff. % N gef. I. 13,80, II. 13,65, berechnet für $C_{21}H_{17}N_3$ 13,51.

6. p-Nitrobenzalamidoazobenzol.

1,5 Gramm Amidoazobenzol und 1,1 Gramm p-Nitrobenzaldehyd lieferten mir bei analoger Behandlung die gewünschte Alkylidenverbindung. Gelbe Nadeln aus Benzol. Flüss.-krist., enantiotrop.

Schmelzpunkt 177—178° (korr. 181,8°)
Klärungspunkt 220° (korr. 227,65°).

7. p-Dimethylamidobenzalamidoazobenzol.

1,5 Gramm Amidoazobenzol und 1,1 Gramm (je 1 Mol.) Aldehyd wurden in abs. alkoholischer Lösung gekocht. Das

Reaktionsprodukt ließ sich in guter Ausbeute aus Alkohol umkristallisieren. Gelbrote kleine Nadeln. Flüss.-krist., enantiotrop.

Schmelzpunkt 173° (korr. 177,1°)

Klärungspunkt 193—197° (korr. 198,5°).

8. m-Toluyalamidoazobenzol.

1,0 Gramm Amidoazobenzol und 0,6 Gramm Aldehyd (je 1 Mol.) in gleicher Weise behandelt, lieferten orangerote feine Nadeln aus verd. Alkohol. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 70° (korr. 70,62°).

9. Cuminalamidoazobenzol.

1,5 Gramm Amidoazobenzol und 2,0 Gramm Aldehyd (je 1 Mol.) kochte ich in üblicher Weise zusammen. Orangegelbe feine Nadeln aus Alkohol. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 118° (korr. 119,85°).

10. o-Toluylalamidoazobenzol.

Aus 1,0 Gramm Amidoazobenzol und 0,6 Gramm Aldehyd erhielt ich ein gelbrotes, kristallinisches Pulver, welches den Schmelzpunkt 84° zeigt, und nicht krist.-flüssig ist.

11. m-Nitrobenzalamidoazobenzol.

0,5 Gramm Amidoazobenzol und 0,4 Gramm Aldehyd gaben bei entsprechender Behandlung den gewünschten Körper. Das aus gelben Nadeln durch Umkristallisieren aus Benzol gewonnene Produkt ist nicht krist.-flüssig.

Schmelzpunkt 160°.

B. Aldehydkondensationen mit Amidoazotoluol.

(o-Toluolazo-o-Toluidin, $N:CH_3:NH_2 = 1:3:4$; F = 101°.)

Bei diesen Kondensationen habe ich ebenfalls, wie bei der früheren Reihe, je 1 Mol Substanz angewandt. Das Reaktionsgemisch habe ich jedoch erst eine Viertelstunde lang

trocken, ohne Alkohol, im Wasserbade zusammengeschmolzen, dann die Schmelze mit abs. Alkohol am Rückflußkühler gekocht, wobei sich das Kondensationsprodukt meistens als kristallinischer Körper ausschied.

1. Benzalamidoazotoluol (o, o).

1,0 Gramm Amidoazotoluol und 0,5 Gramm Benzaldehyd vereinigte ich auf die oben beschriebene Weise. Das Produkt lieferte, aus Alkohol umkristallisiert, monokline Prismen. Nicht krist.-flüssig.

Schmelzpunkt 85 — 86°, bei welchem sich die geschmolzene Substanz sogleich klärt.

2. p-Toluylalamidoazotoluol (o, o).

0,9 Gramm Amidoazotoluol und 0,5 Gramm p-Toluylaldehyd wurden unter denselben Bedingungen kondensiert. Ockergelbe feine Nadeln aus Alkohol, nicht krist.-flüssig.

Schmelzpunkt 95° (korr. 95,7°).

3. Anisalamidoazotoluol (o, o).

1,0 Gramm Amidoazotoluol und 0,5 Gramm Anisaldehyd ergaben bei gleicher Behandlung ockergelbe, feine Nadeln aus Alkohol, die zu einem feinen Pulver zusammengeballt sind. Flüssig.-kristallin, monotrop.

Schmelzpunkt 123—124° (korr. 124,5°).

4. p-Aethoxybenzalamidoazotoluol (o, o).

1,1 Gramm Amidoazotoluol und 0,7 Gramm p-Aethoxybenzaldehyd lieferten mir analog braune, kleine Prismen aus Alkohol. Nicht krist.-flüssig.

Schmelzpunkt 95° (korr. 95,7°).

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1380 g Substanz gaben bei 14° und 749 mm Druck 14,4 ccm Stickstoff.

II. 0,1560 g Substanz gaben bei 13,8° und 755 mm Druck 15,9 ccm Stickstoff. % N gef. I. 12.03, II. 11,85, berechn. für $C_{23}H_{23}ON_3$ 11,77.

5. Cinnamylidenamidoazotoluol (o,o).

1,1 Gramm Amidoazotoluol und 0,65 Gramm Zimtaldehyd ergaben in derselben Weise kondensiert, ziegelrote, monokline Prismen aus Alkohol. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 97° (korr. 97,8°).

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1394 g Substanz gaben bei 14° und 760 mm Druck 14,7 ccm Stickstoff.

II. 0,1504 g Substanz gaben bei 13,5° und 752 mm Druck 16,3 ccm Stickstoff. % N gef. I. 12,42, II. 12,57, berechn. für $C_{23}H_{18}N_3$ 12,50.

6. p-Nitrobenzalamidoazotoluol (o,o).

In gleicher Weise wurden 1,1 Gramm Amidoazotoluol mit 0,75 Gramm p-Nitrobenzaldehyd vereinigt. Rotgelbe feine Nadeln aus Alkohol, in geringer Ausbeute. Die Substanz fängt bei 65° zu schmelzen an, die ganz undurchsichtige Schmelze klärt sich von 85° aufwärts, bei 110° ist die ganze Masse klar (dunkelrot). Nicht krist.-flüss.

7. p-Dimethylamidobenzalamidoazotoluol (o,o).

1,1 Gramm Amidoazotoluol und 0,75 Gramm Aldehyd gaben bei entsprechender Behandlung bräunlich-rote, kleine Prismen aus Alkohol. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 102—103°.

8. Cuminaldehyd + Amidoazotoluol (o,o).

Das harzige Kondensationsprodukt ließ sich in keiner Weise kristallin oder fest erhalten. Es wurden 1,1 Gramm Amidoazotoluol und 0,75 Gramm Aldehyd angewandt.

C. Aldehydkondensationen mit p,p'-Amidoazotoluol.

Das von Kahlbaum bezogene p-Toluolazo-p-Toluidin ($N:CH_3:NH_2 = 1:3:6$) prüfte ich durch Schmelzpunktbestimmung auf seine Reinheit ($F = 118^0$). Das als rein befundene Präparat kondensierte ich im Verhältnis 1 Mol : 1 Mol mit den Aldehyden unter denselben Versuchsbedingungen wie das o,o-Amidoazotoluol.

1. Benzalamidoazotoluol (p,p).

1,0 Gramm Amidoazotoluol und 0,5 Gramm Benzaldehyd lieferten, in üblicher Weise gekocht, ein ockergelbes, pulveriges Reaktionsprodukt (feine Körnchen), welches sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren ließ. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 112—113°.

2. p-Toluylalamidoazotoluol (p,p).

0,9 Gramm Amidoazotoluol und 0,5 Gramm p-Toluylaldehyd wurden analog kondensiert. Rotgelbe, feine Nadeln aus Alkohol. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 117—118°.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1288 g Substanz gaben bei 13,8° und 768 mm Druck 14,2 ccm Stickstoff.

II. 0,1422 g Substanz gaben bei 14° und 755 mm Druck 15,3 ccm Stickstoff. % N gef. I. 13,02, II. 12,50, berechn. für $C_{22}H_{21}N_3$ 12,84.

3. Anisalamidoazotoluol (p,p).

1,1 Gramm Amidoazotoluol und 0,65 Gramm Anisaldehyd gaben in üblicher Weise ein Produkt, welches aus verdünntem Alkohol in schönen, goldgelben Blättchen kristallisierte. Nicht flüss.-kristallin, die Schmelze ist ein Lack. Schmelzpunkt 116°.

4. p-Aethoxybenzalamidoazotoluol (p,p).

Aus 0,55 Gramm Amidoazotoluol und 0,38 Gramm Aldehyd wurden kleine Prismen erhalten, die sich aus Alkohol schön

umkristallisieren ließen. Der Körper schmilzt bei 210°, und erstarrt zu einem lackartigen zähen Guß. Nicht krist.-flüss.

5. Zimtaldehyd + Amidoazotoluol (p,p).

Aus der wiederholten Kondensation (erst trocken, dann in abs. alkoholischer Lösung) von 1,1 Gramm Amidoazotoluol und 0,65 Gramm Zimtaldehyd konnte ich nur schmierige, auf keine übliche Weise kristallisierbare, dickflüssige Substanzen erhalten.

6. p-Nitrobenzalamidoazotoluol (p,p).

1,1 Gramm Amidoazotoluol und 0,75 Gramm Aldehyd gaben aus Alkohol + Aceton umkristallisiert, kleine, gelbe Prismen. Nicht krist.-flüssig.

Schmelzpunkt 82°.

7. Dimethylamidobenzalamidoazotoluol (p,p).

Aus der Kondensation von 1,1 Gramm Amidoazotoluol und 0,75 Gramm Aldehyd wurde in ziemlich reicher Ausbeute ein aus Alkohol + Chloroform umkristallisierter, aus braungelben kleinen Prismen bestehender Körper gewonnen. Er schmilzt bei 110—111°, bräunt sich vorher von 105° ab, bei der Schmelztemperatur erfolgt lebhaftes Aufschäumen (Gasentwicklung?), schmilzt dann zu einer undurchsichtigen, braunroten Masse, die sich bei 190—195° klärt. Nicht krist.-flüss.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,2058 g Substanz gaben bei 13° und 765,5 mm Druck 27,2 ccm Stickstoff.

II. 0,1506 g Substanz gaben bei 13,6° und 764 mm Druck 20,1 ccm Stickstoff. % N gef. I. 15,55, II. 15,70, berechn. für $C_{23}H_{24}N_4$ 15,73.

8. Cuminaldehyd + Amidoazotoluol (p,p).

Die Kondensation von 1,1 Gramm Amidoazotoluol und 0,75 g Cuminaldehyd ergab ein amorphes, gelbes Pulver (aus Alkohol), welches den Schmelzpunkt 230—231° zeigt. Nicht krist.-flüss.

D. Aldehydkondensationen mit Benzolazo-α-Naphtylamin.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat (käufl.) schmilzt bei 118°, während in der Literatur[1] 123° als Schmelzpunkt angegeben ist. Dessenungeachtet wurde das Präparat zu den Kondensationen benutzt, da es sich durch einheitliche Kristallisation und Farbe auszeichnete. Die zur Kondensation angewandten Mengen waren auch hier 1 Mol Aminokörper zu 1 Mol Aldehyd. Die Kondensation geschah in der Weise, daß das Reaktionsgemisch erst im trockenen Kolben bei 140° — im Schwefelsäurebad — eine halbe Stunde lang erwärmt und geschmolzen und nachher eine Stunde lang am Rückflußkühler mit abs. Alkohol gekocht wurde.

1. Benzalaminoazonaphtalin.

1,0 Gramm Azonaphtalin und 0,5 Gramm Benzaldehyd wurden in der oben beschriebenen Weise kondensiert. Weinrote grosse Blättchen aus Alkohol, die nach dem Schmelzen zu einem roten Lack erstarren, wecher kristalline Körnchen enthält.

Schmelzpunkt 112° (korr. 114,22°).

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1708 g Substanz gaben bei 13,6° und 756 mm Druck 18,5 ccm Stickstoff.

II. 0,1844 g Substanz gaben bei 13,5° und 760 mm Druck 19,8 ccm Stickstoff. % N gef. I. 12,65, II. 12,62 berechn. für $C_{23}H_{17}N_3$ 12,53.

2. p-Toluylalaminoazonaphtalin.

1,0 Gramm Aminoazonaphtalin und 0,5 Gramm p-Toluylaldehyd lieferten kleine braune Prismen aus Alkohol. Die Schmelze ist ein Lack, nicht krist.-flüss. Schmelzpunkt 157° (korr. 161,14°).

---

[1] Beilstein IV, 1392.

3. Cinnamylidenaminoazonaphtalin.

1,0 Gramm Amidoazonaphtalin mit 0,55 Gramm Zimtaldehyd gekocht, ergaben schöne dunkelbraune Prismen aus Alkohol. Die Schmelze ein Lack, nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 165 – 166° (korr. 169,5°).

4. Anisalamidoazonaphtalin.

1,0 Gramm Amidoazonaphtalin lieferten mir analog mit 0,55 Gramm Anisaldehyd vereinigt feine braune Nadeln aus Alkohol. Der Körper zeigt eine sehr schöne Monotropie in krist.-flüssigem Zustande.

Schmelzpunkt 149° (korr. 152,73°).

5. p-Nitrobenzalamidoazonaphtalin.

Ich erhielt bei der Kondensation von 1,0 Gramm Amidoazonaphtalin mit 0,6 Gramm p-Nitrobenzaldehyd bordeauxrote Prismen aus Alkohol, die nach dem Schmelzen zu undurchsichtigem Lack erstarren. In letzterem sind viele kristallinischen Gebilde zu sehen. Eine Monotropie scheint hier vorzuliegen.

Schmelzpunkt 153° (korr. 156,23°).

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1514 gr Substanz gaben bei 13,7° und 756 mm Druck 18,9 ccm Stickstoff.

II. 0,1745 gr Substanz gaben bei 13,4° und 752 mm Druck 22,0 ccm Stickstoff. % N gef. I. 14,55; II. 14,65 berechn. für $C_{23}H_{16}N_4O_2$ 14,73.

6. Dimethylaminobenzalaminoazonaphtalin.

1,0 Gramm Aminoazonaphtalin und 0,6 Gramm Aldehyd lieferten analog die gewünschte Verbindung. Weinrote Prismen aus Alkohol. Der Körper zeigt eine sehr schöne Monotropie.

Schmelzpunkt 166° (korr. 170,5°).

7. Cuminaldehyd

gab bei wiederholten Kondensationsversuchen schmierige Massen, die sich nicht in fester Form erhalten liessen.

Es sei hier noch erwähnt, daß die Schwefelsäureverbindungen dieser Kondensationsprodukte durch besonders schöne dunkelrot bis tiefviolette Farben charakterisiert sind.

E. Aldehydkondensationen mit p·p'-Diamidoazobenzol.

Synthese des p·p'-Diamidoazobenzols.

I. Aus p-Amidoacetanilid.

12 Gramm (1 Mol) aus heißem Wasser umkristallisiertes reines p-Amidoacetanilid (Schmp. 162°) habe ich in 150 ccm verdünnter Salzsäure (7,2 Gramm = $2\,^1/_2$ Mol HCL = 20 ccm konz. Salzsäure enthaltend) suspendiert und mit einer vorher titrierten 9,8%-igen $NaNO_2$-Lösung (6 Gramm = 1 Mol. $NaNO_2$ enthaltend) tropfenweise bei 0° diazotiert. Die Diazolösung wurde tropfenweise zu einer, mit verdünntem Ammoniak übersättigten Kupferoxydammoniaklösung[1] bei 20° (Zimmertemperatur) unter fortwährendem tüchtigen Umschütteln zugesetzt. Unter mäßigen Aufschäumen (N_2) schied sich die Diacetylverbindung des p·p'-Diamidoazobenzols als ziegelroter Niederschlag aus, welcher schnell abgesaugt, mit Ammoniakwasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Feine gelbe verfilzte Nadeln, Schmelzpunkt 285—290°.

Die Diacetylverbindung löste ich in kochender konz. HCl, wobei die tiefrot gefärbte Salzsäureverbindung entstand. Die Amidoverbindung fällte ich alsdann mit konzentriertem Ammoniak aus. Sie kristallisierte nach dem Abpressen auf Tonteller aus verdünntem Alkohol in dunkelgelben feinen Blättchen (mit Silberglanz). Schmp. 241—242°. Ausbeute 3,5 Gramm.

---

[1] Vorländer und F. Meyer, Ann. 320, 126.

Analyse:

I. 0,1556 g der Diacetylverbindung gaben 0,3685 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.

II. 0,1850 g derselben gaben 0,4388 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2$ C = 64,86 %, H = 5,41 %, gef. C = I. 64,58 %, II. 64,69 %, H = I. 5,58 %, II. 5,50 %.

2. Aus p-Phenylendiamin.

Eine Lösung von 10,8 g ($^1/_{10}$ Mol) reinen p-Phenylendiamins in 300 ccm verd. Salzsäure ($1^1/_2$ Mol. = 16 ccm konz. HCl enthaltend) wurde mit 40 ccm 8,5 %iger $NaNO_2$-Lösung (3,4 g $NaNO_2$ = $^1/_{20}$ Mol. enthaltend) bei 0—5° halbdiazotiert. Die kalte Diazolösung vereinigte ich dann bei Zimmertemperatur (20°) mit einer Kupferoxydammoniaklösung unter fortwährendem Umschütteln, wobei sich das p·p'-Diamidoazobenzol als gelber Niederschlag ausschied. Das Diamin wurde nach schnellem Absaugen und Trocknen auf dem Tonteller in 10%iger Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und aus verd. Alkohol wiederholt umkristallisiert. Schmp. 241—242°. Der aus dem p-Phenylendiamin gewonnene Körper sieht in der Regel viel dunkler gefärbt aus, als der aus p-Amidoacetanilid hergestellte. Ein Gemisch derselben zeigt denselben Schmelzpunkt, den die beiden Diamine verschiedener Herkunft auch jedes für sich besitzen.

Aus Zweckmäßigkeitsgründen sei hier noch die Herstellung einer für diese Reaktion günstigen Kupferoxydammoniaklösung[1] kurz erwähnt:

Man vermischt eine kalte Lösung von 70 g krist. $CuSO_4$ in 300 ccm Wasser mit 70 ccm 33 %-igem wässerigem Ammoniak. Die dunkelblaue Lösung entfärbt man mit kaltem wässerigem Hydroxylamin, erhalten aus 30 g salzsaurem Salz und 24 g KOH.

Bei der Umsetzung mit der Diazolösung ist stets auf

[1] Vorländer und F. Meyer, l. c.

einen grossen Ueberschuß von Kupferlösung zu achten, da sonst zu leicht harzige amorphe Substanzen infolge der Zersetzung der Diazoniumsalze mit wässerigem Ammoniak entstehen, die sehr störend wirken können.

Stickstoffbestimmung:

im p·p'-Diamidoazobenzol (aus p-Phenylendiamin dargestellt): 0,1150 g Substanz gaben bei 21° und 761,5 mm Druck 26,9 ccm Stickstoff, % N gef. 26,55, berch. für $C_{12}H_{12}N_4$ 26,42.

1. Dibenzal-p·p'-diamidoazobenzol.

1,0 Gramm Diamidoazobenzol (1 Mol.) erwärmte man zunächst mit 1,0 Gramm Benzaldehyd bei 140° eine Viertelstunde lang trocken und kochte dann am Rückflußkühler mit abs. Alkohol 1 Stunde lang. Ockergelbe Blättchen aus Alkohol. Flüss.-krist., enantiotrop.

Schmelzpunkt 198° (korr. 202,21°)
Klärungspunkt oberhalb 340°.

2. Di-p-Toluylaldiamidoazobenzol.

1,0 Gramm Diamidoazobenzol (1 Mol) vereinigte man mit 1,2 Gramm (2 Mol) p-Toluylaldehyd in der oben beschriebenen Art. Orangegelbe Blättchen aus Alkohol. Krist.-flüss., enantiotrop.

Schmelzpunkt 178° (korr. 183,18°).
Klärungspunkt 203° (korr. 209,73°).

3. Di-p-Anisaldiamidoazobenzol.

1,0 Gramm Diamidoazobenzol (1 Mol) wurden mit 1,3 Gramm (2 Mol) Anisaldehyd in der oben beschriebenen Weise kondensiert. Feine gelbe verfilzte Nadeln aus verdünntem Alkohol. Krist.-flüss., enantiotrop.

Schmelzpunkt 220° (korr. 227,78°).
Klärungspunkt 225° (korr. 232,96°).

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1786 g Substanz gaben bei 13° und 752,5 mm Druck 18,7 ccm Stickstoff.

II. 0,1944 g Substanz gaben bei 13° und 756 mm Druck 20,5 ccm Stickstoff. % N gef. I. 21,20, II. 12,34, berechn. für $C_{28}H_{24}N_4O_2$ 12,49.

4. Di-p-Aethoxybenzaldiamidoazobenzol.

1,0 Gramm Diamidoazobenzol (1 Mol) habe ich mit 1,0 Gramm p-Aethoxybenzaldehyd (2 Mol) wie üblich kondensiert. Orangegelbe feine körnige Kristalle. Krist.-flüss., enantiotrop.

Schmelzpunkt 200° (korr. 206,27°).
Klärungspunkt 205° (korr. 211,59°).

5. Di-Cinnamylidendiamidoazobenzol.

0,5 Gramm (1 Mol) Diamin wurden mit 0,65 Gramm (2 Mol) Aldehyd kondensiert. Kleine orangefarbene Blättchen aus Alkohol. Krist.-flüss., enantiotrop.

Schmelzpunkt 218,5° (korr. 225,9°).
Klärungspunkt oberhalb 330°.

6. Di-p-Nitrobenaldiazmidoazobenzol.

0,5 Gramm Diamin (1 Mol) und 0,75 (2 Mol) Aldehyd lieferten mir, in gleicher Weise behandelt, feine dunkelrote Prismen aus Alkohol. Krist.-flüss., enantiotrop.

Schmelzpunkt 246° (korr. 255,64°).
Klärungspunkt oberhalb 330°.

7. Di-p-Dimethylaminobenzaldiaminoazobenzol.

0,5 Gramm (1 Mol) Diamin habe ich mit 0,75 Gramm (2 Mol) Aldehyd kondensiert. Rote Nadeln aus Aceton + Alkohol. Krist.-flüss., enantiotrop.

Schmelzpunkt 243° (korr. 252,09°).
Klärungspunkt oberhalb 335°.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,2340 g Substanz gaben bei 12,6° und 746 mm Druck 35,7 ccm Stickstoff.

II. 0,1640 g Substanz gaben bei 13,2° und 752 mm Druck

24,7 ccm Stickstoff. % N gef. I. 17,60, II. 17,53, berechn. f. $C_{30}H_{30}N_6$ 17,73.

8. Dicuminaldiaminoazobenzol.

In gleicher Weise behandelt, gaben 0,5 Gramm (1 Mol) Diamin mit 0,75 Gramm (2 Mol) Aldehyd die gewünschte Alkylidenverbindung. Orangefarbene kleine Nadeln aus Alkohol. Flüss.-krist., enantiotrop.

Schmelzpunkt 228° (korr. 234,89°).
Klärungspunkt 275° (korr. 287,82°).

9. Di-m-Nitrobenzaldiaminoazobenzol.

Die Kondensation von 0,5 Gramm (1 Mol) Diamin mit 0,75 Gramm (2 Mol) Aldehyd lieferte mir graugelbe Nadeln aus Alkohol. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 267° (korr. 279,78°).

10. Di-o-Toluylaldiaminoazobenzol.

0,5 Gramm Diamin (1 Mol) mit 0,6 Gramm (2 Mol) Aldehyd analog vereinigt, lieferten kleine gelbbraune Prismen aus Amylacetat + Alkohol. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 141° (korr. 144,26°).

11. Di-m-Toluylaldiaminoazobenzol.

Aus 0,5 Gramm Diamin + 0,6 Gramm Aldehyd erhielt ich das Reaktionsprodukt. Kleine braune Prismen aus Amylacetat. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 135° (korr. 137,99°).

F. Aldehydkondensationen mit p-Diamidoazotoluol.

$N : CH_3 : NH_2 = 1 : 4 : 5.$

Es mußte erst das Diamin selbst dargestellt werden. Eine Lösung von 10 Gramm p-Toluylendiaminhydrochlorid ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 5$) in 150 ccm Wasser wurde mit 7 ccm konzentrierter Salzsäure ($1^1/_4$ Mol HCl) versetzt, bei 0° bis 5°

mit einer 10%-igen Lösung von 3,8 g $NaNO_2$ in 35 ccm Wasser[1] vermischt und tropfenweise in eine aus 35 Gramm $CuSO_4$ bereitete kalte Kupferoxydammoniaklösung bei Zimmertemperatur eingetragen. Das ausgeschiedene Diamin trennt man von der Flüssigkeit, löst es in verd. HCl, fällt es mit Ammoniak aus und kristallisiert es schließlich aus verd. Alkohol. um. Rotbraune Nadeln.

Schmelzpunkt 179° (Normaltemperatur). Ausbeute 2,4 Gramm.

1. Dibenzaldiamidoazotoluol.

0,4 Gramm Base (1 Mol) mit 0,4 Gramm (2 Mol) Aldehyd wurden im Schwefelsäurebad von 130 bis 140° unter Rückflußkühler trocken kondensiert, dann 1 Stunde lang in abs. Alkohol gekocht. Glänzende braune Nadeln aus abs. Alkohol. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 153° (korr. 156,73°).

Stickstoffbestimmung:

0,1020 g Substanz gaben bei 13,7° und 760 mm Druck 11,5 ccm Stickstoff. % N gef. 13,11, berechn. für $C_{28}H_{26}N_4$ 13,40 %.

2. Dianisaldiamidoazotoluol.

Aus 0,4 Gramm Diamin und 0,4 Gramm Aldehyd erhielt ich analog kleine braune Nadeln, aus abs. Alkohol.

Schmelzpunkt 204° (korr. 210,7°).

Stickstoffbestimmung:

0,0992 g Substanz gaben bei 13,5° und 758 mm Druck 10,1 ccm Stickstoff. % N gef. 11,90, berechn. für $C_{30}H_{29}N_4O_2$ 11,74 %.

3. Di-p-Toluylaldiamidoazotoluol.

Angewandte Mengenverhältnisse: 0,4 Gramm Diamin und 0,4 Gramm Aldehyd. Körnige, braungelbe Kristalle

[1] Bei späteren Versuchen wurde die $NaNO_2$-Lösung genau titriert.

aus Chloroform + Alkohol. Die Schmelze ist ein Lack, nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 154° (korr. 157,76°).

4. Di-p-Aethoxybenzaldiamidoazotoluol.

Aus 0,4 Gramm Diamin mit 0,4 Gramm Aldehyd erhielt ich dunkelbraune, feine Nadeln, aus Benzol. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 148° (korr. 151,73°).

5. Dicinnamylidendiamidoazotoluol.

Den Körper erhielt ich aus 0,4 Gramm Diamin und 0,4 Gramm Aldehyd. Rotbraune, kleine Nadeln aus abs. Alkohol. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 196° (korr. 202,22°).

6. Di-p-Nitrobenzaldiamidoazotoluol.

0,4 Gramm Diamin mit 0,4 Gramm Aldehyd lieferten ein dunkelbraunes Pulver. Nicht krist.-flüss.

Schmelzpunkt 155° (korr. 158,76°).

G. Kondensationen mit $\alpha_1 \cdot \alpha_3$-Diaminoazonaphtalin.

Darstellung von $\alpha_1 \cdot \alpha_3$-Diaminoazonaphtalin.

Die Lösung von 5 Gramm 1,5-Naphtylendiamin (Kahlbaum) in 500 Gramm Wasser und 10 ccm konz. HCl (3 Mol) wurde mit 20,6 ccm einer 10,6 %igen $NaNO_2$-Lösung bei 0° tropfenweise unter fortwährendem Schütteln vermischt. Die Mischung blieb über Nacht zwecks vollständigerer Umsetzung in die Halbdiazolösung, stehen und wurde dann in ganz kleinen Portionen mit einer nach Angabe auf Seite 27 frisch bereiteten ammoniakalischen Kupferoxydullösung tüchtig geschüttelt. Man saugt den flockigen Niederschlag nach dem Absetzen ab, und wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser mehrmals aus. Das Diamin wurde dann auf dem Tonteller abgepreßt, mit konz. HCl gekocht und die Lösung nach völligem Erkalten filtriert. Das Filtrat wurde mit konz. Ammoniak versetzt und gekocht,

das Diamin abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf dem Tonteller getrocknet und aus verd. Alkohol zweimal umkristallisiert. Dunkelbraune Prismen. Nicht krist. - flüssig,

Schmelzpunkt 181° (korr. 186,44°).

Analyse:

0,1644 Gramm Substanz ergaben 0,4634 Gramm CO_2 und 0,0988 Gramm H_2O.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_4$ C = 76,93 % H = 6,66 %,
gef. C = 76,90 %, H = 6,72 %.

1. Di-p-Nitrobenzalverbindungen.

Dieselbe wurde mit 1 Mol Base + 2 Mol Aldehyd in abs. alkoholischer Lösung durch halbstündiges Kochen am Rückflußkühler hergestellt. Das Kondensationsprodukt habe ich dann aus Benzol umkristallisiert. Feine braune Nadeln, nicht krist. - flüss.

Schmelzpunkt 288° (korr. 300,63°).

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1682 g Substanz gaben bei 10° und 756 mm Druck 20,6 ccm Stickstoff.

II. 0,1742 g Substanz gaben bei 10° und 760,5 mm Druck 21,2 ccm Stickstoff,

Ber. für $C_{34}H_{22}N_6O_4$ N = 14,55 %,
gef. I. 14,52, II. 14,43.

2. Di-p-Aethoxybenzalverbindung.

Sie konnte auf die gleiche Weise wie die frühere erhalten werden. Grünlichgraue, kleine Prismen aus Alkohol, nicht krist. - flüss.

Schmelzpunkt 210° (korr. 217,37°).

3. Di-p-Toluylalverbindung

wurde ebenso dargestellt. Glänzende, grüne, kleine Prismen aus Alkohol, nicht krist - flüss.

Schmelzpunkt 183° (korr, 188,67°).

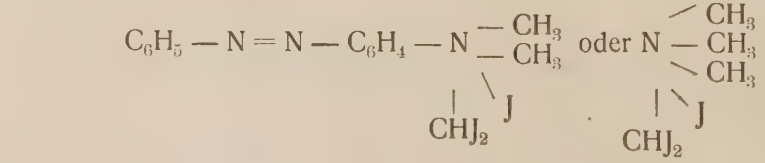
II. Ueber Trihalogenoformverbindungen tertiärer Amine.

1. Einleitung und theoretischer Teil.

Diese Arbeit ging aus einer früheren Beobachtung hervor, nach welcher das Hydrochlorid des Dimethylamidoazobenzols aus Chloroform unter Aufnahme von Kristallchloroform kristallisiert.

Die erste Aufgabe war, die quantitativen Verhältnisse dieser Erscheinung festzustellen, evtl. auch bei anderen Amidokörpern und bei ihren bromwasserstoff- und jodwasserstoffsauren Salzen. Ich habe ferner entsprechende Versuche mit Bromoform und Jodoform angestellt. Weil jedoch wegen der großen Flüchtigkeit des Chloroforms und Bromoforms das Ergebnis der Analysen keine exakte Folgerung inbezug auf die molekulare Zusammensetzung zuließ (zumal auch diese Arbeit im Hochsommer, unter erheblich erschwerten Versuchsbedingungen ausgeführt wurde), so konnte nur mit einiger Sicherheit festgestellt werden, daß das Monohydrochlorid des Dimethylamidoazobenzols aus Chloroform unter Aufnahme von $^1/_2$ Mol Chloroform, aus Bromoform hingegen mit 1 Mol Kristallbromoform kristallisiert.

Das Jodoform hätte sich mit dem Dimethylamidoazobenzol und anderen tertiären Aminen, die $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_3N$ usw. zu einer Art von Ammoniumsalzen verbinden können, z. B.



Leider sind die Versuche zur Kondensation von Dimethylamidoazobenzol mit Jodoform daran gescheitert, daß es nicht gelungen ist, aus den Lösungen und verschiedenen Auszügen des Kondensationsproduktes einen gut definierten, festen Körper zu isolieren. Dagegen konnte bei direkter Einwirkung ohne Druck, im offenen Gefäß, von flüssigen Trimethylamin auf Jodoform ein Körper erhalten werden, der sich durch seinen Schmelzpunkt — 200° — als ein bereits bekannter Körper[1] erwies.

2. Experimenteller Teil.

A. Chloroform- und Bromoformadditionen.

I. Chloroform- und Aminoazobenzolhydrochlorid.

Es wurden drei Versuche angestellt:

1) 2 g Aminoazobenzol in 10 ccm $CHCl_3$ gelöst
2) 0,05 g „ „ 5 „ „ „
3) 0,05 g „ „ 10 „ „ „ ,

dann trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet ($^1/_4$ Stunde lang); der metallisch glänzende blau-violett bis tiefrote Niederschlag gab, abgesaugt und auf Tonteller getrocknet, beim Kochen mit Wasser keinen Chloroformgeruch.

HCl-Analysen (mit $^1/_{10}$ $Ba(OH)_2$)

I. 0,2130 g Substanz enthielt 0,0262 g HCl
II. 0,1684 „ „ „ 0,0238 „ „
III. 0,0358 „ „ „ 0,0055 „ „ .

Dies entspricht einer Anlagerung von je 1 Mol HCl.

II. Chloroform und Dimethylamidoazobenzolhydrochlorid.

In eine Lösung von 1 g Dimethylamidoazobenzol wurde trockenes HCl-Gas eine halbe Stunde lang unter Außenkühlung mit Eiswasser eingeleitet. Die Lösung färbte sich tief violett,

[1] Einhorn und Prettner, Ann. 334, 229.

ihre Temperatur stieg nach 3 Minuten plötzlich bis auf 50°, fiel dann nach kurzer Zeit auf 5° herunter, worauf sich aus der Lösung feine nadelförmige, im auffallenden Lichte metallisch-violette, im durchfallenden Lichte purpurrote Kristalle ausschieden; diese wurden auf einen Tonteller gestrichen und stellten eine halbe Stunde nach ihrer Herstellung ein analysenfertiges Präparat dar. Das Chloroform wurde teils durch Erwärmen mit Wasser (deutlicher $CHCl_3$-Geruch), teils durch die sehr empfindliche Isonitrilreaktion (mit Kalilauge und Anilin) als zweifelloser Bestandteil des Präparates nachgewiesen.

Die quantitative HCl-Bestimmung geschah durch Spaltung des HCl-Salzes mit kaltem Wasser unter darauffolgender sofortiger Titrierung mit n/10 Ba $(OH)_2$; die Chloroformbestimmung durch Kochen mit alkoholischer KOH am Rückflusskühler und sofort darauf folgender Bestimmung des gesamten Chlors durch Titration mit n/10-Lösungen von $AgNO_3$ und $(H_4N)CNS$, oder als AgCl gewichtsanalytisch. Aus der Gesamtdifferenz zwischen Gesamtchlor und HCl-Chlor ergab sich die dem Chloroform entsprechende Chlormenge und aus dieser die Chloroformmenge.

Eine direkte Bestimmung des Chloroforms durch Destillation hat wegen der relativ zu geringen Substanzenmenge keine guten Werte gegeben.

Parallele HCl- und $CHCl_3$-Bestimmungen:

	Substanz	ccm $Ba(OH)_2$ F=0,0946	HCl gr	HCl %	x-Stunden nach der Herstellung bestimmt
I.	0,2366 g	7,7 ccm	0,02664 g	11,24	24 „ „
II.	0,2480 „	9,25 „	0,03189 „	12,80	3 „ „
III.	0,6804 „	20,8 „	0,0696 „	10,6	3 „ „
IV.	0,5268 „	16,95 „	0,0614 „	11,15	6 „ „
V.	0,7862 „	26,4 „	0,0911 „	11,6	24 „ „
VI.	1,7776 „	52,9 „	0,1825 „	10,30	10 Min. „
VII.	0,5406 „	20,3 „	0,0688 „	12,73	60 „ „
VIII.	0,3760 „	17,0 „	0,0578 „	16,62	unmittelbar „

Parallele Chloroform-Bestimmungen.

	Substanz	$\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ F = 0,0992	$\frac{n}{10}$ $H_4N \cdot CNS$ F = 0,1031	AgCl	$CHCl_3$ %
I.	0,5244 g	—	—	0,5888 g	17,63
II.	0,6834 „	—	—	0,7720 „	17,03
				Cl	
III.	0,6804 „	16,90 ccm	7,4 ccm	0,0324 „	5,34 } Durch Destillation gewonnen
IV.	0,5268 „	10,0 „	8,6 „	0,0065 „	1,0 }
				AgCl	
V.	1,8792 „	—	—	2,1308 „	18,84
VI.	1,4460 „	—	—	2,0642 „	20,3
				Cl	
VII.	1,4510 „	60,6 „	4,6 „	0,2135 „	17,2
				AgCl	
VIII.	1,3155 „	—	—	1,3254 „	11,06

Tabelle für berechnete Prozentverhältnisse zwischen HCl und $CHCl_3$:

Wenn

2 Mol $CHCl_3$ und 1 Mol HCl, $CHCl_3$ = 49,5 % und HCl = 3,78 %
2 „ „ „ 1 „ „ „ = 47,7 % „ „ = 7,28 %
2 „ „ „ 2 „ „ „ = 44,5 % „ „ = 30,60 %
1 „ „ „ ½ „ „ „ = 32,9 % „ „ = 5,03 %
1 „ „ „ 1 „ „ „ = 31,1 % „ „ = 9,58 %
1 „ „ „ 2 „ „ „ = 20,8 % „ „ = 17,4 %
½ „ „ „ 1 „ „ „ = 18,6 % „ „ = 11,36 %
½ „ „ „ 2 „ „ „ = 16,4 % „ „ = 20,37 %

III. Chloroform und Dimethylamidoazobenzolhydrobromid.

Die Darstellung des Hydrobromids geschah in analoger Weise, auch die Wärmeentwicklung und die plötzliche Abkühlung tritt hier ebenso ein. Das Präparat ist tiefblau-violett in chloroformfeuchtem, violett-schwarz im getrockneten Zustande. Beim Erwärmen mit Wasser gibt es deutlichen Chloroform-

geruch. Beim Einleiten des HBr schied sich auch reichlich eine dunkelviolette schmierige Masse aus, die sich vom Tonteller nicht genügend trocken abstreichen ließ und nach dem Trocknen lackartig war. Wegen der sehr geringen Ausbeute an kristallinischem Salz erschien die quantitative Untersuchung als zwecklos.

IV. Bromoform und Dimethylamidoazobenzolhydrochlorid.

Darstellung, wie oben, ähnliche Farbe, keine schmierigen Nebenprodukte, Kristallbromoform nachgewiesen.

Analysen:

	Substanz	$\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$ 0,0946	AgBr	% HCl	% $CHBr_3$
I.	1,7014 g	30,2 ccm	—	6,13	—
II.	0,3490 „	7,3 „	—	6,9	—
III.	0,8010 g	—	0,8500 g	—	47,6
IV.	1,0376 „	—	0,8912 „	—	48,2

Tabelle für berechnete Verhältnisse zwischen HCl und $CHBr_3$:

% HCl	% $CHBr_3$	Mol. HCl	Mol. $CHBr_3$
7,10	49,22	1	1
7,33	51,08	$^1/_2$	1
9,07	63,00	2	2
4,76	65,39	1	2

V. Bromoform und Dimethylamidoazobenzolhydrobromid.

Die Darstellung geschah wie oben. Das Präparat war schön kristallinisch, rötlich-violett, Bromoform deutlich nachweisbar. Der Körper wurde unmittelbar nach der Herstellung analysiert, wobei durch Eiskühlung die Zersetzung hintenangehalten blieb.

	Substanz	n/10 $Ba(OH)_2$	AgBr	% HBr	% $CHBr_3$
I.	1,5176 g	13,7	—	6,92	—
II.	0,5754 g	—	0,7878 g	—	54,60

Tabelle für berechnete Verhältnisse zwischen HBr und $CHBr_3$

Mol. $CHBr_3$	Mol. HBr.	% $CHBr_3$	% HBr
1	1	45,25	14,49
1	$^1/_2$	48,76	7,80
2	2	56,66	18,14
2	1	62,32	9,97
2	$^1/_2$	65,62	5,25

B. Jodoformadditionen.

1. Dimethylamidoazobenzol.

Wenn man je 1 Mol Jodoform (Schmp. 119°) und Dimethylamidoazobenzol (Schmp. 125°) in trokenem Zustande in einem Reagensrohr zusammenschmilzt, so trifft bei 138° eine Verpuffung ein, und die geschmolzene Substanz verwandelt sich in ein schwarzes, amorphes Pulver. Ein kristallinischer Körper ließ sich aus dem gefärbten alkoholischen und ätherischen Extrakten dieses Pulvers nicht isolieren. Ein ähnliches Pulver erhielt ich, als ich 4,4 g Dimethylamidoazobenzol und 7,9 g Jodoform (je 1 Mol) in 100 ccm trockenem Benzol gelöst im Bombenrohr 6 Stunden lang auf 140° erhitzt habe. Das gebildete schwarze, glänzende, amorph-feste Produkt ließ sich leicht auf dem Tonteller zu einem dunkelbraunen amorphen Pulver zerreiben.

Das Pulver wurde teils mit Wasser teils mit abs. Alkohol in der Siedewärme am Rückflußkühler ausgezogen. Beide Lösungen sind dunkelrot gefärbt; es ließ sich aus ihnen in keiner Weise ein kristallinischer Körper isolieren. Zwar ist der in den Lösungen enthaltene farbige Stoff in Aether und Petroläther vollkommen unlöslich und kann aus der alkoholischen Lösung als ein gelber, käsiger Niederschlag gefällt werden, der sich an der Luft rasch bräunt, doch konnte der auf dem Tonteller getrocknete gelbbraune, amorphe Körper weder aus Alkohol, noch aus verd. Alkohol, noch aus anderen Lösungsmitteln umkristallisiert werden. Sein unscharfer Schmelzpunkt liegt zwischen 138° und 142°.

Aus der im Bombenrohr gewesenen Benzollösung, die neben dem harten, an den Rohrwänden haftenden Reaktionsprodukte geblieben war, liessen sich hexagonale Kristalle von Jodoform in reichlicher Menge gewinnen.

2. Trimethylamin.

a) In eine Lösung von 3,5 g CHJ_3 in 30 ccm Benzol habe ich in der Siedehitze (im Wasserbad) trockenes $(CH_3)_3N$-Gas eingeleitet bis zur möglichsten Sättigung. Hierauf wurde die Lösung in ein Druckgefäß gebracht und im Wasserbad (96°) 4 Stunden lang erwärmt. Das in äußerst geringer Menge erhaltene fest, kristalline Produkt schmilzt bei 180°.

b) 3,5 g CHJ_3 löste ich in 40 ccm Benzol und hielt die Lösung in 85° warmem Wasserbad über Rückflusskühler, während in die siedende Benzollösung Trimethylamin-Gas eingeleitet wurde. Ausbeute minimal, Schmp. 180—185°, unscharf. Gelbbraune, kleine Kristalle.

c) Eine Lösung von 5 g CHJ_3 in 50 ccm Benzol brachte ich in ein Bombenrohr, welches sich in einer Kältemischung von —12° befand. Darauf leitete ich gasförmiges Trimethylamin ein, welches die rötlich gefärbte Benzollösung entfärbte (gelb) und sich durch die niedrige Temperatur verflüssigt hat. Das Bombenrohr hielt ich nach dem Zuschmelzen bei 100° im Wasserofen 4—5 Stunden lang. Nach Oeffnen des Rohres wusch ich das Reaktionsprodukt mit Benzol, dann mit abs. Alkohol, hiernach mit Aether, filtrierte und trocknete ab. Schmp. 185—186°.

Notiz: Inzwischen ist ein besonderer Versuch angestellt worden, um die Löslichkeit des $(CH_3)_3N$ in Benzol zu prüfen. — 40 ccm Benzol wurden bei 20° Zimmertemperatur mit Trimethylamin-Gas gesättigt, welches aus 15 ccm 33%-iger Lösung entwickelt war, dann mit 100 ccm n/10 HCl (F = 0,1016) gut geschüttelt, hierauf die unverbrauchte HCl mit n/10 Barytwasser titriert. — Die Benzollösung verbrauchte 69,3 ccm Barytwasser, entsprechend 0,11779 g HCl = 0,1878 g $(CH_3)_3N$. Daraus ergibt sich, daß 100 ccm Benzol bei 20° 0,4695 g $(CH_3)_3N$ lösen.

Das aus heißem abs. Alkohol kristallisierte Produkt (feine hexagonale Nadeln und Schuppen) war gelblich-weiß, schmolz bei 200° (eine Bräunung fing schon bei 170° an), ist sehr schwer löslich in Wasser, und zersetzt sich mit Wasser in Jodoform und $(CH_3)_3N$. Es ist mit einer von Einhorn[1] beschriebenen Verbindung aus Trimethylaminhydrojodid und Jodoform identisch.

d) Eine Mischung von 3 g CHJ_3 und bei —15° verflüssigtem Trimethylamin, entwickelt aus 15 ccm 33%iger Lösung, wurde im Bombenrohr auf 100° 4 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt ergab, aus Eisessig umkristallisiert, bräunlichgelbe, hexagonale Tafeln; Schmp. 190—192°. Der Körper ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich nach einigem Stehen in seine Komponenten.

e) 5 g CHJ_3 gab mit flüssigem Trimethylamin schon in der Kälte, in quantitativer Ausbeute ein bei 185—190° schmelzendes Reaktionsprodukt, welches aus abs. Alkohol in schönen scheinbar hexagonalen Prismen kristallisiert. In Wasser, Aether, Petroläther, Benzol unlöslich.

3. CHJ_3 + Dimethylamidoazobenzolhydrojodid.

In eine Lösung von 1,2 g Dimethylamidoazobenzol in 20 ccm Alkohol leitete ich bis zur Sättigung HJ ein, das ausgeschiedene Salz löste ich nach dem Filtrieren in Alkohol und versetzte mit einer konz. alkoholischen Lösung von 1,9 g Jodoform. Das nach dem Abdampfen erhaltene Produkt war ein harziges, tiefrotes Oel, welches sich beim Kochen mit Alkohol oder mit Wasser in CHJ_3 und das Hydrojodid zersetzte. Es ließ sich daraus kein kristallinischer Körper isolieren.

4. CHJ_3 + Dimethylamidoazobenzolhydrobromid.

2,3 g Dimethylamidoazobenzol und 4,1 g Jodoform ergaben in 40 ccm abs. alkoholischer Lösung mit trockenem HBr-Gas gesättigt, ein tiefviolettes Salz, welches ich aus Alkohol umkristallisierte. Jodoform war nicht nachweisbar.

---

[1] Ann. 334, 229.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1913 bis Januar 1915 im Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität Halle auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Vorländer für die stets bereitwillige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ferner danke ich herzlichst auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Schulze, der in Vertretung des seit Kriegsausbruch im Felddienste stehenden Herrn Prof. Dr. Vorländer den Abschluß und die Durchsicht meiner Arbeit mit gütigem Wohlwollen geleitet und meine Studieninteressen in liebenswürdiger Weise gefördert hat.

Lebenslauf.

Ich, Hugo Strausz bin als Sohn des inzwischen verstorbenen Bankdirektors Wilhelm Strausz am 9. Juni 1886 in Zólyom (Ungarn) geboren. Nach Beendigung meiner Elementarstudien besuchte ich das Kön. kath. Obergymnasium zu Beszterczebánya, welches ich im Juni 1904 mit dem Reifezeugnis verließ. Zunächst studierte ich Chemie und Ingenieurwissenschaften am Kön. Josefs-Polytechnikum zu Budapest. Nach Beendigung meiner dortigen Studien im Jahre 1908 war ich als Assistent am Kön. staatlichen Fachkurs für Fett- und Seifenindustrie zu Budapest tätig, dann arbeitete ich praktisch in Ungarn und auch im ferneren Auslande. Ostern 1910 entschloß ich mich, meine Kenntnisse in Deutschland zu vervollständigen. Seitdem habe ich mich an der Universität Leipzig (Ostern 1910 bis Juli 1912) dem Studium der Naturwissenschaften und vom Dezember 1912 bis Ende des Wintersemesters 1914/15 dem Studium der Chemie und der Hygiene an der Universität Halle gewidmet.

Während meiner Hochschulstudien besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Budapest: v. Daday, v. Ilosvay, v. Jónás, Kiss, Klein, Kürschák, Schafarzik, Schauschek, Schuller, v. Szarvasy, Tuzson, v. Wartha.

in Leipzig: Hantzsch, Le Blanc, Pfeffer, Schaefer, Stobbe, Wiener.

in Halle a. S.: Beschke, Dorn, Fraenken, Krueger, Menzer, Schulze, Uphues, Vorländer.

Ihnen allen bin ich zu grossem Danke verpflichtet.